

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant: Hiroshi AKAMA et al.  
Title: EXHAUST GAS PURIFYING  
SYSTEM AND METHOD  
Appl. No.: Unknown  
Filing Date: **AUG 16 2001**  
Examiner: Unknown  
Art Unit: Unknown



**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

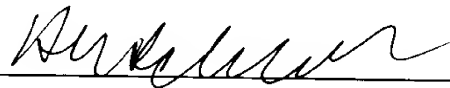
The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

- Japanese Patent Application No. 2000-273771 filed September 8, 2000.
- Japanese Patent Application No. 2001-133085 filed April 27, 2001.

Respectfully submitted,

Date **AUG 16 2001**

By 

FOLEY & LARDNER  
Washington Harbour  
3000 K Street, N.W., Suite 500  
Washington, D.C. 20007-5109  
Telephone: (202) 672-5414  
Facsimile: (202) 672-5399

Richard L. Schwaab  
Attorney for Applicant  
Registration No. 25,479

29, 111-35-28

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

Date of Application: 2000年 9月 8日

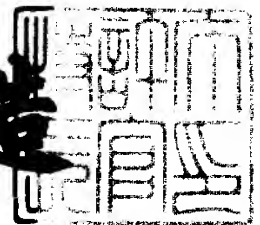
特願 2 0 0 0 - 2 7 3 7 7 1

日産自動車株式会社

1046 U.S. PTO  
09/930279  
08/16/01

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3052667

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-01719

【提出日】 平成12年 9月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/10

【発明の名称】 排気ガス浄化システム

【請求項の数】 14

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 赤間 弘

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 金子 浩昭

【特許出願人】

    【識別番号】 000003997

    【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

    【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

    【識別番号】 100102141

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 的場 基憲

    【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 061067

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排気ガス流路の上流側に、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が 2 0 0 ℃ 以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、

その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成ることを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項 2】 上記フロースルー型モノリス触媒が、比表面積が  $250 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上かつ平均細孔径が  $1 \sim 10 \text{ nm}$  の耐火性無機酸化物に、白金を含有させて成るハニカム状触媒であることを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 3】 上記フロースルー型モノリス触媒が、セリウム、ランタン、ジルコニウム、鉄、マグネシウム及びカリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属を含有して成ることを特徴とする請求項 1 及び 2 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 4】 上記耐火性無機酸化物が、珪素、アルミニウム、チタン及びジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属の酸化物を含有することを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 5】 上記耐火性無機酸化物が、膨潤性層状粘土鉱物及び／又はゼオライトを含有して成ることを特徴とする請求項 2 ～ 4 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 6】 上記膨潤性層状粘土鉱物が、スメクタイト系粘土鉱物であることを特徴とする請求項 5 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 7】 上記ゼオライトが、MFI 型ゼオライト、ゼオライト  $\beta$ 、モルデナイト、USY 及びフェリエライトから成る群より選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 5 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 8】 上記耐火性無機酸化物の平均細孔径が 1 ～ 4 n m であることを特徴とする請求項 2 ～ 7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 9】 上記フィルター触媒が、繊維状耐火性無機化合物を有し、該繊維状耐火性無機化合物が白金を含有することを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 0】 上記フィルター触媒が、セリウム、ランタン、ジルコニウム、鉄、マグネシウム及びカリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 つの金属を含有して成ることを特徴とする請求項 9 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 1】 上記フィルター触媒が、珪素、アルミニウム、チタン及びジルコニウムから成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 9 又は 1 0 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 2】 上記金属酸化物の平均粒子径が、 0 . 0 5  $\mu$  m 以下であって、該金属酸化物に白金成分を担持して成ることを特徴とする請求項 9 ～ 1 1 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 3】 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムに配設されるフロースルー型モノリス触媒であって、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が 2 0 0  $^{\circ}$ C 以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有することを特徴とするフロースルー型モノリス触媒。

【請求項 1 4】 請求項 9 ～ 1 3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムに配設されるフィルター触媒であって、上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化する機能を有することを特徴とするフィルター触媒。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化システムに係り、更に詳細には、排気ガス中のパーティキュレート（PM）分を高効率で浄化する排気ガス浄化システムに関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、燃費向上及び二酸化炭素排出量の削減の観点から、理論空燃比より高い空燃比でも運転するリーンバーンエンジンが普及してきている。特に、ディーゼルエンジンは、その低燃費のゆえに改めて注目されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ディーゼルエンジンの排ガス（以下、「ディーゼル排ガス」という）は、理論空燃比近傍で運転する従来のガソリンエンジンの排ガスと比較して、酸素含有率が高いために、従来の三元触媒を用いた場合に窒素酸化物（ $\text{NO}_x$ ）の浄化が不十分となるという課題がある。

更に、ガソリンエンジンと比較して、排気温度が $50 \sim 100^\circ\text{C}$ も低く、かつパーティキュレート分も含むため、従来型の触媒では排気の浄化が困難になっている。

また更に、近年は、燃費向上が進み、排気の温度は一層低下する傾向にあり、特に、 $200^\circ\text{C}$ 以下の排気温度頻度が高くなっている。

かかる状況から、ディーゼル排ガス中に含まれる有害成分を高効率で浄化できる高性能浄化システムが望まれている。

【 0 0 0 4 】

ディーゼルエンジン排気の浄化触媒としては、従来、白金をアルミナ等の無機担体材料に担持して成る酸化触媒が用いられているが、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）と炭化水素（ $\text{HC}$ ）の酸化浄化が主機能であり、可溶性有機化合物（ $\text{SOF}$ ）分もある程度酸化浄化できるものの、炭素粒子（ドライスト）の浄化には有効ではない。

また、特に $200^\circ\text{C}$ 以下の低温度排気条件における酸化能を高める目的で、活性触媒成分である白金（ $\text{Pt}$ ）の担持量を増加させると、排温上昇時にサルフェートが多量に生成するといった悪影響も指摘されていた。

【 0 0 0 5 】

サルフェートの悪影響を抑制し、かつ有害成分を効率良く浄化する方法として

は、S成分の付着し難いチタニアをベースに貴金属成分を担持した触媒が提案されており（TOYOTA Technical Review Vol. 47, No 2, P108-113 (Nov. 1997)、特開平10-180096号公報）、Ptを担持したゼオライトを添加する効果の有効性も示されている。

従来の提案では、Pt/ゼオライトがSO<sub>2</sub>分を吸着し、150℃程度の比較的低温でもSO<sub>2</sub>を改質して燃焼性を高めると指摘している。

【0006】

しかし、上記提案ではSO<sub>2</sub>成分を模擬したn-ヘキサデカンを用いたものであり、C数が20以上の高沸点成分をも含む実ガスでの効果、さらにはドライシート（カーボン）の燃焼特性は不明である。

したがって、上記提案でも200℃以下の低排温度域において長時間使用した場合の有効性は明確とは言えない。

また、上記レビューでは、NO<sub>x</sub>の還元浄化能に関して、車両モード走行時での浄化が確認されているが、必ずしも十分な浄化効率を得てはいない。

さらに、ディーゼル排ガスを高効率で浄化するには、200℃以下の低排気温度域において、NO<sub>x</sub>、CO、HC類に加え、PM分を高効率で浄化できることが望まれる。

【0007】

PMの除去には、フィルター技術が不可欠であり、コージェライトや炭化珪素から成る多孔質焼結体や繊維状フィルターが提案されている。

上記繊維状フィルターの素材としては、アルミナやシリカ等各種材料からなるものも提案されている。

自動車技術会 学術講演会前刷集 No. 103-98（1998年秋季大会）には炭化珪素繊維を用いたディーゼル・パーティキュレート・フィルター（DPF）が提案されているが、トラップしたPMを除去してフィルターを再生するためのヒーターが不可欠であり、複雑なシステムが必要であることから、小型乗用車には応用が困難である。

【0008】

また、ヒーターを用いないでフィルターを再生する方法として、セラミック製



フィルターの前段にPt系触媒を配置させることによって排ガス中のNOを酸化力の強いNO<sub>2</sub>に転化し、このNO<sub>2</sub>の酸化力を利用してフィルターにトラップしたPM分を燃焼する方法が提案されている（特開平1-318715, J. P. Warren, et. al., "Effects on after-treatment on particulate matter when using the Continuously Regenerating Trap", ImechE 1998 S491/006, B. Carberry, et. al., "A focus on current and future particle after-treatment systems" ImechE 1998 S491/007）。

この方法は、排気中の成分同士の反応を利用したもので、トラップしたPM分を連続的に燃焼することから、連続再生式トラップと呼ばれている。

しかし、現状では、本法の適用条件には制限があり、適用範囲が限られている。例えば、NOからNO<sub>2</sub>へ転化するための温度範囲は限られており、200℃以下の条件では困難である。

また、PMを燃焼するために必要なNO<sub>2</sub>量の確保、排気中の含有Sによる被毒の問題がある。

#### 【0009】

更に、間欠的な熱制御によって捕集したPMを燃焼浄化する方法も提案されている。

特開平7-189656号公報には、難燃性PMと良燃性PMを分離捕集することにより、フィルターの燃焼再生の効率を高めることが提案されているが、内燃機関の運転条件に応じて排気を切り換える複雑な方法であり、排気上流側の良燃性PM（SOF分の多いPM）トラップで発生する燃焼熱を下流側の難燃性PM（ドライスート分の多いPM）トラップの再生に活用するというものである。

該公報における上流側の良燃性PMトラップは、例えば特開昭61-112716号公報等に提案されているウォームアップ用触媒と同様の役割を果たす、即ち、いわゆる酸化触媒を使ったものであるが、従来の酸化触媒ではSOF燃焼を優先的に燃焼させるための工夫が施されておらず、更には、スート分の付着に対

しても考慮がなされていないために、低排温条件での長時間使用に絶えられるかは不明である。

また、内燃機関の吸気絞り制御で排温上昇を行うという煩雑なシステムを併用する場合、上流側の酸化触媒機能付きトラップでの発熱で下流の難燃性PMを完全に燃焼させるための熱量が期待できるかという問題に加え、触媒成分の熱劣化、吸気絞りの跳ね返りも懸念され、長時間の使用に耐えられるかは不明である。

【0010】

また、特開平8-312331号公報には、同じく上流側に酸化触媒を設け、そこに燃料である軽油を供給、燃焼させることにより排気温度を上げ、下流側のフィルタのスートを燃焼させることが提案されている。この場合にも、触媒成分の熱劣化、燃料供給による燃費悪化等懸念事項が残る。

【0011】

一方、自動車排ガス浄化以外の用途として、繊維状フィルターに各種触媒成分、ゼオライト等を担持したものが提案されている。

例えば、特開平11-290624号公報には、繊維層が2層以上積層されるフィルター材に、酸化珪素、活性炭、ゼオライト、粘土等の機能性薬剤が挟持されてなるフィルターが提案されている。

このなかで、機能性薬剤はパウダー状のものをフィルターに含ませて用いるが、その平均粒径は繊維層の平均目開き孔径より大きいものを用いる。このフィルターは、ポリプロピレン製であり、アンモニアガスの除去性能が調べられているが、自動車エンジンから排出されるパーティキュレートのような粒子の除去、連続的再生に関しては考慮されておらず、耐熱性、パーティキュレートトラップ特性及び燃焼特性は不明である。

【0012】

また、特開平10-290921号公報には繊維性セラミックシートをコルゲート加工したものに、ゼオライト、マンガン(Mn)、銅(Cu)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)等を担持した脱臭触媒フィルターが提案されているが、粒子の除去、連続的再生に関しては考慮されておらず、自動車エンジンの排気に対する適用性は不明である。

## 【 0 0 1 3 】

上述のように、ディーゼル排気条件、特に温度が 2 0 0 °C 以下になる頻度が多い排気条件下では、NO<sub>x</sub> 浄化が困難であり、また、従来の酸化触媒では、HC、CO の酸化浄化が不十分になるという課題がある。

更に、フィルターあるいは触媒成分を組み合わせたフィルターを使用する場合、内燃機関の吸気絞り制御、加熱ヒーター等複雑なシステムが必要であったり、酸化触媒と組み合わせる連続再生法でも走行モード条件全てにおいて PM 燃焼反応が可能ではなく、特に 2 0 0 °C 以下の低排温条件では PM が燃えず、フィルターが目詰まりを起こす等の課題がある。

## 【 0 0 1 4 】

本発明は、このような従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、2 0 0 °C 以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、特に PM を効率良く浄化できる排気ガス浄化システムを提供することにある。

## 【 0 0 1 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、排気ガス中の SOF 分とドライスート分とを分離し、ドライスート分を処理する NO<sub>2</sub> の利用率を高めることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 1 6 】

即ち、本発明の排気ガス浄化システムは、排気ガス流路の上流側に、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が 2 0 0 °C 以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、

その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成ることを特徴とする。

## 【 0 0 1 7 】

また、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記フロースルー型モノ

リス触媒が、比表面積が  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  以上かつ平均細孔径が  $1 \sim 10 \text{ nm}$  の耐火性無機酸化物に、白金を含有させて成るハニカム状触媒であることを特徴とする。

【0018】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記フィルター触媒が、繊維状耐火性無機化合物を有し、該繊維状耐火性無機化合物が白金を含有することを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、「%」は、特記しないかぎり、質量百分率を示す。

本発明の排気ガス浄化システムは、上述のように、排気ガス流路の上流側に、排気ガス中の  $\text{SOx}$  分を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が  $200^\circ\text{C}$  以下のときに  $\text{NOx}$  を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつ  $\text{HC}$  類、 $\text{CO}$  及び  $\text{NO}$  を酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成る。

【0020】

本発明の排気ガス浄化システムは、 $\text{SOx}$  分とドライスート分とを分離して処理することにより、量的に限られた排気ガス中の  $\text{NO}_2$  を有効利用し、その利用率を高めて効果的にドライスート分を燃焼浄化できることを、本発明者らが見出したことに起因する。

【0021】

特に、ディーゼル排気中の  $\text{PM}$  の処理には、フィルターが不可欠であるが、このフィルターに捕捉された  $\text{PM}$  の処理、即ちフィルター再生には強い酸化力を持つ  $\text{NO}_2$  の作用を活用するのが有利である。

【0022】

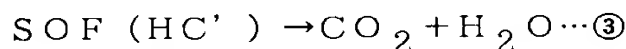
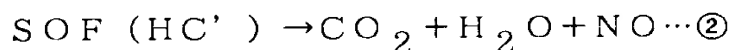
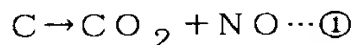
上記  $\text{PM}$  には、 $\text{SOx}$  分、 $\text{S}$  分及びドライスートが含まれ、排気ガス中の  $\text{NO}_2$  は  $\text{SOx}$  と反応しやすいので、 $\text{SOx}$  を優先的に酸化する。その後、 $\text{NO}_2$  は

NOに戻る。

その結果、SOFよりも難燃性である、ドライスートが酸化されずに残ってしまう。即ち、ドライスートを燃焼させるには、酸化剤として、酸化力の強いNO<sub>2</sub>をもっぱら利用することが重要である。

#### 【0023】

従来のフィルター触媒においては、排気ガス浄化の際、さまざまな反応が起こっており、特に、SOFとドライスートについては、次式①～③



で表される反応により、浄化される。

上記式①及び②の反応では、NO<sub>2</sub>が消費され、上記式③の反応では、O<sub>2</sub>が消費される。

また、SOFを浄化する反応である上記式②と③とでは、式②の反応が優勢である。

従って、上記式②でNO<sub>2</sub>が優先的に消費されてしまい、NO<sub>2</sub>が減り、上記式①の反応が十分に起こらず、Cが燃焼しきれずに残って、フィルターの目詰まりを起こす。

#### 【0024】

本発明の排気ガス浄化システムにおいては、SOF分とドライスート分とを分離し、上記式②の反応を抑えて、上記式③の反応によって主にO<sub>2</sub>でSOF分を浄化するので、NO<sub>2</sub>の消費を抑えることができ、上記式①のドライスートの燃焼におけるNO<sub>2</sub>利用率を高めて、量的に限られた排気ガス中のNO<sub>2</sub>を有効に利用できる。

#### 【0025】

本発明の排気ガス浄化システムは、SOF分を酸化する部位、即ち上記フロースルー型モノリス触媒と、ドライスートを燃焼するための部位、即ち上記フィルター触媒とから成り、排気ガス中に混在しているSOF分とドライスートを分離して、処理する。

即ち、上流側の触媒で、ドライストよりも燃焼しやすいSO<sub>2</sub>を燃焼させ、下流側の触媒のフィルター機能により、ドライストを捕捉・燃焼させる。

## 【0026】

本発明は、排気ガス流路の上流側と下流側にそれぞれ別種の触媒を配置した点で、構成上は従来技術における連続再生式トラップや間欠燃焼トラップと同様であるが、本発明の排気ガス浄化システムにおいて上流側に配置される上記フロースルー型モノリス触媒は、SO<sub>2</sub>分を選択的に分離浄化する点で、従来技術とは異なる。

上記フロースルー型モノリス触媒は、排気ガス中のSO<sub>2</sub>分の吸着に有利な細孔を有し、該触媒にSO<sub>2</sub>分が吸着されるが、ドライストは吸着されずに、該触媒を通過し、下流側に配設された上記フィルター触媒に流され、捕捉される。

従って、上記フロースルー型モノリス触媒にドライストが堆積されるのを防止し、吸着SO<sub>2</sub>分を選択的に酸化浄化することができる。

## 【0027】

また、上記触媒にドライストが堆積するのを防ぐには、上記フロースルー型モノリス触媒の触媒層には10 $\mu$ m程度の細孔を生じさせないことと、担体には開口率の比較的大きなフロースルー型のものを使用することも重要である。

## 【0028】

また、上記フロースルー型モノリス触媒は、必ずしもNOをNO<sub>2</sub>に転化する能力は必要ではない。該触媒において、SO<sub>2</sub>を酸化する際にNO<sub>2</sub>をできるだけ消費せずに、O<sub>2</sub>を酸化剤としてSO<sub>2</sub>を浄化処理し、下流側の上記フィルター触媒において、NO<sub>2</sub>を酸化剤としてドライストを処理する。

従って、本発明の排気ガス浄化システムによれば、燃えにくいドライストを効率よく燃焼させ、フィルター機能を維持させることができる。

## 【0029】

上記フロースルー型モノリス触媒は、平均細孔径が1～10nmの耐火性無機酸化物に、Ptを含有させて成るハニカム状触媒であることが好ましい。

上記耐火性無機酸化物は、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)又はジルコニウム(Zr)及びこれらの任意の組み合わせに係る金属酸化物を

含有することが好ましく、該耐火性無機酸化物は、上記フロースル触媒だけでなく、上記フィルター触媒にも用いられ、上記金属酸化物は、これら両触媒に使用される多孔質担体として適している。

また、上記耐火性無機酸化物の平均細孔径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ であると、 $\text{SO}_2$ 分を捕らえるのに有利であり、また $\text{Pt}$ を触媒成分として含有すると、該触媒上で $\text{SO}_2$ 分を優先的に酸化することができる。

#### 【0030】

更に、触媒中に $\text{Pt}$ をよく分散させると、高効率で $\text{SO}_2$ 分を酸化することができる。 $\text{Pt}$ をよく分散させるには、比表面積が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高表面積材料を用いることが好ましく、高表面積材料としては、例えば、メソポーラス材として知られているものが挙げられる。

他には、粘土鉱物やゼオライトも挙げられ、これらも平均細孔径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ であり、かつメソポーラス材と同様に $\text{Pt}$ をよく分散させることができ、好適である。

なお、上記粘土鉱物のうち、層状粘土鉱物は二次元構造であるため、比較的細孔容積を大きくすることが可能な膨潤性のものを用いると、効果的である。

#### 【0031】

上記膨潤性粘土鉱物としては、具体的には、モンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物が好ましい。

また、上記ゼオライトとしては、 $\text{MFI}$ 型ゼオライト、ゼオライト $\beta$ 、モルデナイト、 $\text{USY}$ 又はフェリエライト及びこれらの任意の組み合わせに係るものを用いることができる。

上記スメクタイト系粘土鉱物又は上記ゼオライトを単独で用いたり、複数のスメクタイト系粘土鉱物やゼオライトを混合して用いてもよいが、特に、 $\text{SO}_2$ 分を捕らえるのに有効なメソ孔を形成するには、混合して用いたほうが効果的である。

なお、上記耐火性無機酸化物の平均細孔径は、 $1 \sim 4 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

#### 【0032】

また、上記フロースルー型モノリス触媒及び上記フィルター触媒は、セリウム (Ce)、ランタン (La)、ジルコニウム (Zr)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg) 又はカリウム (K) 及びこれらの任意の組み合わせに係る金属を含有することが好ましい。

これらの金属を含有することによって、排気ガス温度が200℃以下のような低排気温度条件のときでも、NO<sub>x</sub>を吸着することができるので、SO<sub>2</sub>分やドライスート等のPMの燃焼効率を高めることができる。

例えば、エンジン始動時のコールドで排出されるNO<sub>x</sub>を、一時的に上記両触媒表面上に貯え、NO<sub>2</sub>とドライスートとの反応が開始される排気温度にまで昇温されたところで、NO<sub>2</sub>を上記両触媒表面から放出し、ドライスートを効果的に燃焼浄化することができる。

#### 【0033】

また、排気ガス流路の下流側に配設する上記フィルター触媒は、繊維状耐火性無機化合物を有し、これにPtを含有させることにより、捕捉したドライスートの燃焼を効果的に促進でき、高い触媒再生効果を得ることができる。

上記フィルター触媒内では、次式④



で表されるNO酸化反応と、上記式①で表されるNO<sub>2</sub>によるドライスートの酸化反応が繰り返し起こり、酸化剤としてのNO<sub>2</sub>の利用率が高められ、ドライスートを効率よく浄化することができる。

また、上記フィルター触媒は、Ptを触媒として、HC、COやNO等の他の排気ガス成分も酸化浄化する。

#### 【0034】

また、上記フィルター触媒は、上述のように、上記CeやLa等の金属と、上記SiやAl等の金属酸化物を含有することが好ましく、該金属酸化物の平均粒子径は、0.05μm以下のものであって、かつ該金属酸化物に上記Ptを担持することが好ましい。

上記繊維状耐火性無機化合物へのPtの担持は、フィルターの目を閉塞させないように、例えば、平均粒径が、0.05μm以下の超微粉の酸化物をフィルタ



に塗布した後、Pt 水溶液に含浸担持する等の方法によることが好ましい。

【0035】

なお、上記フィルター触媒は、セラミック繊維から成るフィルターを用いることが好ましい。

繊維タイプのフィルターは、圧力損失を抑えつつ、粒子の補修効率も高いという利点があり、ガス接触面積が大きく、触媒成分を高分散担持しやすくなるので有利である。

コーゼライト、ムライトやSiC等から成るセラミック焼結体やメタルフォームから成るフィルターは、目詰まりを起こしやすく、上記Pt等の触媒成分を担持させるには好ましくない。

【0036】

更に、上記フィルター触媒は、上記セラミック繊維から成るフィルターのほかに、金属酸化物のファイバーをコイル状に巻いて、円筒形に成形したもの、ファイバーを織って適当な形状に成形したものなど、さまざまなものが考えられるが、使用空間に応じて適宜選択すればよい。

なお、本発明はディーゼル排気ガスの浄化だけでなく、他の内燃機関の排気ガスの浄化にも使用することができる。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0038】

(実施例1)

(1) SOF 燃焼用フローズルー型モノリス触媒の製造

硝酸ランタン水溶液とPt濃度が約4%のジニトロジアンミンPt水溶液を用い、含浸法によって比表面積約 $830\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 $3.2\text{ nm}$ のポラスシリカに、PtおよびLaをそれぞれ4.0%、1.0%担持した。得られた粉末を、ペーナイト粉末と3:1の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを1%加え、水と混合し、直径7mmのアルミナボールを入れた磁性ボール

ミルポットで60分間粉碎してスラリーを得た。

該スラリーを1平方インチ当たり300セルの通気孔を有するコーゼライトハニカム1.5Lにコーティング、乾燥、焼成の過程を得て、SOF燃焼除去用フロースルー型モノリス触媒1を形成した。混合粉末のハニカムへのコーティング量は75g/Lであった。

#### 【0039】

##### (2) ファイバー製フィルター触媒の製造

硝酸セリウム水溶液とPt濃度が約4%のジニトロジアンミンPt水溶液の混合水溶液を用意し、比表面積が約 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が約 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ の微粉アルミナを含浸した後、 $110^\circ\text{C}$ で8時間以上乾燥し、さらに $500^\circ\text{C}$ で2時間焼成して、該アルミナに対してPtを約1%、Ceを約3.5%含有するPt/Ce・アルミナ粉末を得た。このPt/Ce・アルミナ粉末に硝酸酸性アルミナゾルを1.0%加え、さらに水と混合し、直径7mmのアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで60分間粉碎してスラリー液を得た。

一方、シリカーアルミナーボリアの3成分からなるファイバー（平均径；約 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を用意し、これらファイバー表面上に上記スラリーを吹き付け法により、コーティングし、次いで乾燥、焼成工程を経て、触媒粉末粒子を固定した。ファイバー表面上への触媒塗布量は35%であった。

得られたファイバーをコイル状に巻いて円筒型フィルター触媒を形成した。該円筒型フィルター触媒は、内径80mm、長さ270mmであり、ファイバーの厚さは約10mmとした。

以上のようにして得られたSOF燃焼用フロースルー型モノリス触媒1.5Lと円筒型フィルター触媒を前後に組み合わせて、本例の排気ガス浄化システム1とした。

#### 【0040】

##### (実施例2)～(実施例5)

実施例1のSOF燃焼用フロースルー型モノリス触媒を製造する際、硝酸ランタン水溶液を、各実施例2～5において、それぞれ硝酸セリウム水溶液、硝酸鉄水溶液、硝酸マグネシウム水溶液、硝酸ジルコニル水溶液とした以外は、同様の

操作を繰り返し、排気ガス浄化システム 2 ～ 5 を得た。

【 0 0 4 1 】

(実施例 6) ～ (実施例 9)

実施例 1 のファイバー製フィルター触媒を製造する際、硝酸セリウム水溶液を、各実施例 6 ～ 9 において、硝酸ランタン水溶液、硝酸鉄水溶液、硝酸マグネシウム水溶液、硝酸カリウム水溶液とした以外は、同様の操作を繰り返し、各例の排気ガス浄化システム 6 ～ 9 を得た。

【 0 0 4 2 】

(実施例 1 0) ～ (実施例 1 2)

実施例 1 の S O F 燃焼用フロースルー型モノリス触媒を製造する際、比表面積約  $830 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $3.2 \text{ nm}$  のポラスシリカを、比表面積約  $420 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $5.5 \text{ nm}$  のモンモリロナイト、比表面積約  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $7.8 \text{ nm}$  のヘクトライト、比表面積約  $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $2.8 \text{ nm}$  のゼオライト  $\beta$  とした以外は、同様の操作を繰り返し、各例の排気ガス浄化システム 1 0 ～ 1 2 を得た。

【 0 0 4 3 】

(比較例 1)

実施例 1 の S O F 燃焼用フロースルー型モノリス触媒の製造過程において、ポラスシリカを比表面積が  $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $20 \text{ nm}$  のシリカとした以外は同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化システム R 1 を得た。

【 0 0 4 4 】

(比較例 2)

実施例 1 1 における比表面積約  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $7.8 \text{ nm}$  のヘクトライトを、比表面積約  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約  $12 \text{ nm}$  のポラスアルミナとした以外は、同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化システム R 2 を得た。

【 0 0 4 5 】

[排気ガス浄化システムの性能試験]

4 気筒 2.5 L の直噴型ディーゼルエンジンを備えたエンジンダイナモ装置を

用いて、実施例になる排気ガス浄化システムのPM浄化性能を評価した。

本評価装置では、該システム入口温度は、エンジンの負荷を変えることにより制御できるようになっている。本発明における排気ガス浄化システムの性能評価法としては、該システム入口温度を250℃で一定にして圧力損失およびPM低減率を評価する定常性能評価法と、該システム入口温度を150℃で3分保持した後350℃で30秒間保持するパターンを繰り返す過渡性能評価法を用いた。

尚、本評価試験においてはスウェーデンクラス1軽油を燃料に用いた。

【0046】

表1には、性能試験例の結果を示した。表中の圧力損失変化とPM除去率の値は、試験10時間後の結果で示した。

また、図1に、本発明に係る排気ガス浄化システムの構成の一例を示した。

【0047】

【表 1】

## 実施例及び比較例のフィルタ触媒システムのPM除去性能と圧力損失変化

実施例	フィルタ触媒システムの構成			定常性能評価	過渡性能評価
	フィルタ担持触媒成分	平均細孔径	フィルタ担持触媒成分	除去率 (%)	圧力損失変化 (mmHg)
1	Pt/La・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	75	-4
2	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	80	4
3	Pt/Fe・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	77	0
4	Pt/Mg・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	72	-8
5	Pt/Zr・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	78	1
6	Pt/La・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/La・SiO <sub>2</sub>	72	-5
7	Pt/La・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/Fe・SiO <sub>2</sub>	74	-4
8	Pt/La・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/Mg・SiO <sub>2</sub>	74	-5
9	Pt/La・SiO <sub>2</sub>	3.2nm	Pt/K・SiO <sub>2</sub>	78	0
10	Pt/La・Mont	5.5nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	72	-6
11	Pt/La・Hect	7.8nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	80	5
12	Pt/La・ZEO-β	2.8nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	80	4
比較例					
R1	Pt/SiO <sub>2</sub>	20nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	90	25
R2	Pt/La・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12nm	Pt/Ce・SiO <sub>2</sub>	86	14

【0048】

上記表 1 より、本発明の範囲に属する実施例の排気ガス浄化システムでは、圧力損失の上昇を殆ど起こさずに、高いPM除去率を維持していることが分かる。

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、排気ガス中のS O F分とドライスート分とを分離し、ドライスート分を処理するN O <sub>2</sub> の利用率を高めることとしたため、2 0 0 ℃以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、特にP Mを効率良く浄化できる排気ガス浄化システムを提供することができる。

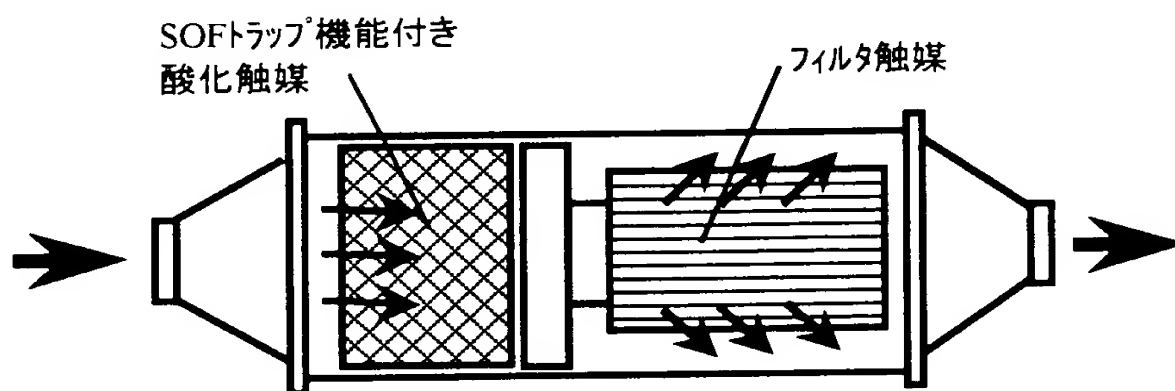
【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の排気ガス浄化システムの一実施例を示す断面図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 200℃以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、特にPMを効率よく浄化できる排気ガス浄化システムを提供すること。

【解決手段】 排気ガス流路の上流側に、排気ガス中のSO<sub>2</sub>を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が200℃以下のときにNO<sub>x</sub>を吸着する手段と、ドライストを通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、その触媒の下流側に、上記ドライストを捕捉し、かつHC類、CO及びNOを酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成る。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
氏 名 日産自動車株式会社